

EPOXIDATION CATALYST, ITS USE AND EPOXIDATION METHOD IN THE PRESENCE OF SAID CATALYST

Patent Number: ☐ WO9928029
Publication date: 1999-06-10
Inventor(s): CATINAT JEAN-PIERRE (BE); STREBELLE MICHEL (BE)
Applicant(s): CATINAT JEAN PIERRE (BE); SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)
Requested Patent: ☐ BE1011577
Application Number: WO1998EP07527 19981118
Priority Number(s): BE19970000962 19971127
IPC Classification: B01J29/04; B01J37/00; C07D301/12
EC Classification: C07D301/12, B01J29/04G
Equivalents: AU1756799, ☐ BR9815411, ☐ EP1035914 (WO9928029), JP2001524379T, ZA9810841
Cited Documents: EP0659685; EP0326759; EP0376453; EP0706824; EP0568336

Abstract

The invention concerns an epoxidation catalyst based on titanium zeolite in the form of extruded granules and the use of said catalyst in the synthesis of oxiranes, preferably 1,2-epoxy-3-chloropropane or 1,2-epoxypropane, by reaction between an olefinic compound, preferably allyl chloride or propylene, and a peroxidized compound, preferably hydrogen peroxide. The invention also concerns the method for preparing an oxirane, preferably 1,2-epoxy-3-chloropropane or 1,2-epoxypropane, by reaction between an olefinic compound, preferably allyl chloride or propylene, and a peroxidized compound, preferably hydrogen peroxide, in the presence of said catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011577A3

NUMERO DE DEPOT : 09700962

Classif. Internat. : B01J C07D

Date de délivrance le : 09 Novembre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Novembre 1997 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : JACQUES Philippe, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : CATALYSEUR D'EPOXYDATION, SON UTILISATION ET PROCEDE D'EPOXYDATION EN PRESENCE DE CATALYSEUR.

INVENTEUR(S) : Strebelle Michel, rue Sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE); Catinat Jean-Pierre, rue de la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 09 Novembre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Catalyseur d'époxydation, son utilisation et procédé d'époxydation en présence de ce catalyseur

La présente invention concerne des catalyseurs d'époxydation, en particulier des catalyseurs à base de zéolite au titane. Elle concerne également l'utilisation de ces catalyseurs dans des réactions d'époxydation ainsi que des procédés d'époxydation en présence de ces catalyseurs.

5 Il est connu d'utiliser des catalyseurs à base de silicalite au titane dans des réactions d'époxydation. Par exemple, dans la demande de brevet EP-A2-0 200 260 on utilise des microsphères à base de silicalite au titane de diamètre d'environ 20 µm obtenues par atomisation dans des réactions d'époxydation. Ce catalyseur connu donne lieu à un phénomène de désactivation. Des cycles de régénération,
10 impliquant des manipulations, sont donc nécessaires. Lorsque ces catalyseurs de diamètre relativement faible sont utilisés dans des réactions d'époxydation, ils sont difficiles à isoler du milieu réactionnel pour pouvoir les transférer dans un traitement de régénération.

La présente invention vise à remédier à ce problème en fournissant un
15 catalyseur nouveau facile à séparer du milieu de réaction d'époxydation en vue de le transporter dans une unité de régénération. Un autre objectif de l'invention est de fournir un catalyseur d'époxydation qui présente une bonne résistance mécanique, une activité catalytique élevée et une sélectivité élevée. Encore un autre objectif de l'invention est de fournir un catalyseur facilement utilisable en lit
20 fixe ou agité.

La présente invention concerne dès lors un catalyseur d'époxydation à base de zéolite au titane qui se présente sous la forme de granules extrudés. Il a été constaté qu'un tel catalyseur présente simultanément les avantages suivants :

- 25 - il est facile à séparer du milieu de réaction d'époxydation en vue de le transporter dans une unité de régénération,
- il présente une bonne résistance mécanique, une activité catalytique élevée et une sélectivité élevée, et
- il est facilement utilisable en lit fixe ou agité.

Par zéolite au titane on entend désigner un solide contenant de la silice qui
30 présente une structure cristalline microporeuse de type zéolite et dans laquelle plusieurs atomes de silicium sont remplacés par des atomes de titane.

La zéolite au titane présente avantageusement une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11 ou MCM-41. Elle peut aussi présenter une structure cristalline de type zéolite β exempte d'aluminium. Elle présente de préférence une bande d'absorption infrarouge à environ $950 - 960 \text{ cm}^{-1}$. Les zéolites au titane de type silicalite conviennent bien. Celles répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05, sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1, présentent une structure zéolitique cristalline microporeuse analogue à celle de la zéolite ZSM-5. Les propriétés et les principales applications de ces composés sont connues (B. Notari; Structure-Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis; R.K. Grasselli and A.W. Sleight Editors; Elsevier; 1991; p. 243-256). Leur synthèse a été étudiée notamment par A. Van der Poel et J. Van Hooff (Applied Catalysis A; 1992; Volume 92, pages 93-111). D'autres matériaux de ce type ont une structure analogue à celle de la zéolite bêta ou de la zéolite ZSM-11.

Par granules extrudés on entend désigner des grains obtenus par extrusion. En particulier les granules sont obtenus en extrudant une masse extrudable contenant la zéolite au titane et en coupant l'extrudat sortant de l'extrudeuse en grains.

Les granules extrudés peuvent avoir une forme quelconque. Ils peuvent être pleins ou creux. Ils peuvent être de section ronde ou rectangulaire ou encore d'une autre section à surface extérieure plus élevée. On préfère les formes cylindriques. Les granules extrudés de forme cylindrique ont avantageusement un diamètre de 0,5 à 5 mm, de préférence de 1 à 2 mm, et une longueur de 1 à 8 mm, de préférence de 2 à 4 mm.

Le catalyseur selon l'invention contient généralement de 1 à 99 % en poids, de préférence de 50 à 98 % en poids, de zéolite au titane, le restant étant constitué d'une matrice. Cette matrice contient de préférence une matière siliceuse.

Le catalyseur selon l'invention peut être obtenu par un procédé comprenant :

- (a) une étape de malaxage d'un mélange comprenant une poudre de zéolite au titane, de l'eau, au moins un liant, au moins un plastifiant et éventuellement d'autres additifs, pour former une pâte,
- (b) une étape de mise en forme de la pâte obtenue dans l'étape (a) par extrusion, pour obtenir un extrudat,
- (c) une étape de séchage, afin d'éliminer au moins une partie de l'eau,

(d) une étape de calcination, afin d'éliminer au moins une partie des résidus organiques présents,

et comprenant une étape de granulation effectuée entre l'étape (b) d'extrusion et l'étape (c) de séchage ou après l'étape (d) de calcination, afin d'obtenir des granules extrudés.

5 L'étape (a) consiste généralement à mélanger une poudre de zéolite au titane avec de l'eau, au moins un liant, au moins un plastifiant et éventuellement d'autres additifs jusqu'à l'obtention d'une pâte de viscosité telle que l'on puisse la mettre en oeuvre dans une extrudeuse. Le mélange peut être effectué dans un
10 mélangeur ou un malaxeur quelconque. Tous les constituants du mélange peuvent être mélangés simultanément. En variante, le liant, le plastifiant, l'eau et, le cas échéant, les autres additifs peuvent être prémélangés avant d'y ajouter la poudre de zéolite au titane. Le mélange est avantageusement réalisé à température ambiante. En variante, le mélange peut être refroidi au cours de l'étape (a), par
15 exemple à l'eau. La durée de l'étape (a) peut varier de 5 à 60 min.

La granulométrie de la poudre de zéolite au titane mise en oeuvre dans l'étape (a) peut varier dans une large mesure. Elle est de préférence caractérisée par un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 μm , en particulier inférieur ou égal à 5 μm . Le diamètre moyen est généralement d'au moins 0,05 μm , en particulier
20 d'au moins 0,1 μm . Des diamètres inférieurs à 0,05 μm conviennent également.

Le plastifiant utilisable dans l'étape (a) peut être un polysaccharide tel qu'un amidon ou une cellulose. Les celluloses conviennent bien. A titre d'exemples de cellulose on peut citer la méthyl-, carboxyméthyl- et hydroxyéthylcellulose. La méthylcellulose est préférée.

25 La quantité de plastifiant mise en oeuvre dans l'étape (a) peut varier dans une large mesure. Des quantités réduites d'au moins 1 % et inférieures à 10 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre sont recommandées car elles conduisent à une meilleure résistance à l'attrition par rapport aux quantités plus élevées.

30 Le liant utilisable dans l'étape (a) peut être choisi parmi les dérivés du silicium tels que les siloxanes. On peut citer à titre d'exemples les éthers de méthyl- ou éthylsiloxane. Des résines siliconées à base de polyméthylsiloxane peuvent également être utilisées. Des résines siliconées de type polyméthyl/phénylsiloxane conviennent aussi. Il peut également s'agir de
35 mélanges de différents oligomères de type méthylsiloxane. Le liant mis en oeuvre dans l'étape (a) peut être sous la forme d'une poudre. En variante, il peut être

sous la forme d'une émulsion aqueuse. Il peut également être utilisé sous forme liquide. Les résines siliconées à base de polyméthylsiloxane sous forme d'une poudre et les mélanges de différents oligomères de type méthylsiloxane sous forme liquide sont préférés car ils conduisent à des catalyseurs de résistance mécanique plus élevée. Le liant est transformé, dans l'étape (d) de calcination, en une matière constituant la matrice présente dans le catalyseur selon l'invention.

La quantité de liant mise en oeuvre dans l'étape (a) peut varier dans une large mesure. Elle est habituellement d'au moins 3 % en poids, en particulier d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Elle est couramment d'au plus 70 % en poids, en particulier d'au plus 30 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Les quantités de 5 à 20 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre conviennent particulièrement bien car elles conduisent à un meilleur compromis entre l'activité catalytique et la résistance mécanique par rapport aux quantités plus faibles et plus élevées.

Des lubrifiants peuvent également être ajoutés dans le mélange de l'étape (a). Il peut s'agir de composés à base de paraffine, de polyvinylpyrrolidone, de polyéthylèneoxyde et d'alcool polyvinylique.

Des substances porogènes peuvent aussi être ajoutées dans le mélange de l'étape (a). Ces substances sont éliminées lors de l'étape (d) de calcination et augmentent ainsi la porosité du catalyseur. On peut citer à titre d'exemples de substance porogène la mélamine. La quantité de substance porogène mise en oeuvre est généralement d'au moins 5 % en poids, en particulier d'au moins 6 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Elle est habituellement d'au plus 35 % en poids, en particulier d'au plus 14 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Les quantités de 6 à 14 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre conviennent particulièrement bien car elles conduisent à une meilleure résistance à l'attrition par rapport aux quantités plus élevées.

L'étape (b) d'extrusion peut être réalisée dans une extrudeuse à piston. En variante, elle peut être réalisée dans une extrudeuse à vis.

L'étape (c) de séchage est avantageusement réalisée à des vitesses faibles de séchage pour assurer une bonne cohésion du catalyseur. Par exemple, un préséchage à basse température (par exemple de la température ambiante à 90 °C, éventuellement en combinaison avec une irradiation infrarouge ou de

micro-ondes) peut d'abord être réalisé; ensuite, la température peut être montée lentement pour atteindre la température finale de séchage. En variante, lorsque l'eau peut être évacuée rapidement par une ventilation adéquate, la température peut être augmentée à une vitesse plus élevée. Typiquement on élève la

5 température à une vitesse de 1 ° par minute. Le séchage est généralement effectué à une température finale d'au moins 400 °C. La température finale de séchage est habituellement d'au plus 500°C. Des températures plus basses de 100 à 400 °C peuvent convenir lorsque la durée du séchage est suffisamment longue, par exemple de 10 à 20 h.

10 L'étape (d) de calcination est généralement effectuée à une température d'au moins 300 °C, en particulier d'au moins 400 °C. La température est habituellement d'au plus 550°C, en particulier d'au plus 520 °C. Des températures qui dépassent 550 °C ne sont pas recommandées car la plupart des zéolites au titane ne résistent pas à de telles températures. La durée de l'étape (d)

15 de calcination doit être suffisamment longue pour pouvoir éliminer la plus grande partie des résidus organiques provenant du liant et/ou du plastifiant. Des durées de 60 h sont typiques. Généralement, la durée est d'au moins 50 h et d'au plus 100 h. L'étape (d) de calcination est de préférence opérée sous atmosphère oxydante, par exemple sous air.

20 Le procédé comprenant les étapes (a) à (d) et une étape de granulation comme décrit ci-avant peut être utilisé pour fabriquer d'autres catalyseurs en forme de granules extrudés.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans la synthèse d'oxirannes par réaction entre un composé oléfinique avec un composé peroxydé.

25 L'invention concerne dès lors également l'utilisation du catalyseur décrit plus haut dans ces synthèses.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé en présence du catalyseur décrit plus haut. L'oxiranne est de préférence le 1,2-époxy-3-

30 chloropropane ou le 1,2-époxypropane. Le composé oléfinique est de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène. Le composé peroxydé est de préférence le peroxyde d'hydrogène.

Exemple (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, des granules extrudés contenant du TS-1 ont d'abord été

35 fabriqués. Ils ont ensuite été utilisés dans la synthèse d'épichlorhydrine (EPI) à partir de chlorure d'allyle (CAL) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Une poudre de TS-1 a été mélangée avec :

- 15,8 g de liant (une poudre de résine siliconée de type polyméthylsiloxane avec une teneur en SiO_2 de 87 % après calcination à 500°C) pour 100 g de TS-1,
- 4 g de plastifiant (méthylcellulose de viscosité de 12000 mPas, la viscosité étant mesurée en solution aqueuse à 2 % en poids) pour 100 g de TS-1,
- 10 g de substance porogène (mélamine) pour 100 g de TS-1,
- 60 g d'eau pour 100 g de TS-1.

- Le mélange a ensuite été malaxé à température ambiante pendant 25 min à une vitesse de rotation des cannes de 50 tours/min. La pâte obtenue a été introduite dans une extrudeuse munie d'une filière de 1 mm. L'extrudat a été séché à 120°C pendant 15 h avant d'être calciné à 500°C durant 60 h sous air avec un gradient de température de 1° par minute. L'extrudat séché et calciné a ensuite été découpé par une granulatrice à une longueur de 3 mm. Les granules obtenus contiennent 88 % en poids de TS-1 et 12 % de matrice siliceuse provenant de la calcination du liant.

- Dans un réacteur boucle contenant un lit du catalyseur obtenu ci-avant (quantité de TS-1 introduite = 2 % en poids du milieu réactionnel) on a fait circuler un milieu réactionnel contenant du CAL, du méthanol et de l' H_2O_2 (à 35 %) dans des proportions molaires $\text{CAL}/\text{H}_2\text{O}_2 = 2$, méthanol/CAL = 7,8. Après 2,5 h de réaction à 25°C , 89 % de la quantité d' H_2O_2 mise en oeuvre a été consommée. La sélectivité en EPI (le rapport molaire entre la quantité d'EPI produite et la somme des quantités de produits formés) était de 99 %.

REVENDICATIONS

1 - Catalyseur d'époxydation à base de zéolite au titane caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de granules extrudés.

2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zéolite au titane présente une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite β exempté d'aluminium.

3 - Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la zéolite au titane présente une bande d'absorption infrarouge à environ $950 - 960 \text{ cm}^{-1}$.

4 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la zéolite au titane est une silicalite répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05.

5 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les granules extrudés sont cylindriques et ont un diamètre de 0,5 à 5 mm, de préférence de 1 à 2 mm, et une longueur de 1 à 8 mm, de préférence de 2 à 4 mm.

6 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de 1 à 99 % en poids, de préférence de 50 à 98 % en poids, de zéolite au titane, le restant étant constitué d'une matrice.

7 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les granules extrudés sont susceptibles d'être obtenus par un procédé comprenant :

- (a) une étape de malaxage d'un mélange comprenant une poudre de zéolite au titane, de l'eau, au moins un liant, au moins un plastifiant et éventuellement d'autres additifs, pour former une pâte,
- (b) une étape de mise en forme de la pâte obtenue dans l'étape (a) par extrusion, pour obtenir un extrudat,
- (c) une étape de séchage, afin d'éliminer au moins une partie de l'eau,
- (d) une étape de calcination, afin d'éliminer au moins une partie des résidus organiques présents.

et comprenant une étape de granulation effectuée entre l'étape (b) d'extrusion et l'étape (c) de séchage ou après l'étape (d) de calcination, afin d'obtenir des granules extrudés.

5 8 - Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le plastifiant est un polysaccharide, tel qu'un amidon ou une cellulose, de préférence choisie parmi la méthyl-, carboxyméthyl- et hydroxyéthylcellulose, et en ce que le liant est choisi parmi les dérivés du silicium tels que les siloxanes.

10 9 - Catalyseur selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la poudre de zéolite au titane mise en oeuvre dans l'étape (a) présente un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 µm.

10 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la quantité de plastifiant mise en oeuvre dans l'étape (a) est d'au moins 1 % et inférieure à 10 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre.

15 11 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que la quantité de liant mise en oeuvre dans l'étape (a) est de 3 à 70 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre.

20 12 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'une substance porogène est ajoutée au mélange de l'étape (a) en une quantité de 5 à 35 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre.

25 13 - Utilisation d'un catalyseur à base de zéolite au titane en forme de granules extrudés dans la synthèse d'oxirannes, de préférence le 1,2-époxy-3-chloropropane ou le 1,2-époxypropane, par réaction entre un composé oléfinique, de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène, avec un composé peroxydé, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

30 14 - Procédé de fabrication d'un oxiranne, de préférence le 1,2-époxy-3-chloropropane ou le 1,2-époxypropane, par réaction entre un composé oléfinique, de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène, et un composé peroxydé, de préférence le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur à base de zéolite au titane en forme de granules extrudés



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6844
BE 9700962

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (InCl.6)
X	EP 0 659 685 A (ARCO CHEM TECH) 28 juin 1995 * page 7, ligne 30 - ligne 40 * * revendications 1,26,27 *	1,2,4, 13,14	B01J29/04 B01J37/00 C07D301/12
Y	---	3,7-9,11	
A	EP 0 326 759 A (MOBIL OIL CORP) 9 août 1989 ---	2	
Y	EP 0 376 453 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 4 juillet 1990 * revendication 1 *	3	
Y	EP 0 706 824 A (CORNING INC) 17 avril 1996 * revendications 1,3 *	7-9,11	
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 novembre 1993 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (InCl.6)
			B01J C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juillet 1998		Thion, M	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6844
BE 9700962

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-07-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0659685 A	28-06-1995	US 5374747 A	20-12-1994
		US 5453511 A	26-09-1995
		CA 2138840 A	24-06-1995
		CN 1113454 A	20-12-1995
		JP 7242649 A	19-09-1995
		US 5621122 A	15-04-1997
		US 5527520 A	18-06-1996
		US 5684170 A	04-11-1997
		US 5695736 A	09-12-1997
EP 0326759 A	09-08-1989	US 4828812 A	09-05-1989
		AU 2741088 A	29-06-1989
		DK 717088 A	30-06-1989
		JP 2004455 A	09-01-1990
EP 0376453 A	04-07-1990	AU 628439 B	17-09-1992
		AU 4636289 A	28-05-1990
		CA 2002494 A	08-05-1990
		DE 68910101 D	25-11-1993
		DE 68910101 T	30-06-1994
		DK 163890 A	23-08-1990
		ES 2059782 T	16-11-1994
		WO 9005126 A	17-05-1990
		JP 3503741 T	22-08-1991
		NO 173821 C	09-02-1994
		RU 2036191 C	27-05-1995
		US 5021607 A	04-06-1991
EP 0706824 A	17-04-1996	US 5565394 A	15-10-1996
		BR 9504327 A	08-10-1996
		JP 8268712 A	15-10-1996
EP 0568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994